

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-161039

(43)公開日 平成7年(1995)6月23日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/00	F	9464-5D		
	Q	9464-5D		
G 0 3 C 1/73	5 0 3	9413-2H		
1/76	3 5 1	9413-2H		
		9121-2H	B 4 1 M 5/ 26	Y

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-307748

(22)出願日 平成5年(1993)12月8日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 立花 信一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 若林 忠

(54)【発明の名称】 光学的記録媒体の記録再生方法

(57)【要約】

【目的】 光学的記録媒体において、非破壊的な読み出し性、耐久性、安定性に優れた記録再生方法を提供する。

【構成】 高分子液晶にフォトクロミック化合物を溶解分散させてなる記録層を有する光学的記録媒体に、前記フォトクロミック化合物の光吸収波長域 λ_1 にある光 I_1 を照射するとともに電場 E_1 を印加することにより、該フォトクロミック化合物を光分極反転せしめて情報を記録する工程と、該光分極反転したフォトクロミック化合物の光吸収波長域 λ_1 にある光 I_1 を該記録媒体に照射するとともに、前記電場 E_1 とは逆の電場 E_2 を該記録媒体に印加することにより、該光分極反転したフォトクロミック化合物を再度光分極反転せしめて情報を消去する工程と、前記光吸収波長域 λ_1 及び λ_2 以外の波長域 λ_3 にある I_3 を該記録媒体に照射して、前記高分子液晶の屈折率異方性を検出することにより情報を再生する工程とを有する光学的記録媒体の記録再生方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子液晶にフォトクロミック化合物を溶解分散させてなる記録層を有する光学的記録媒体に、前記フォトクロミック化合物の光吸収波長域λ₁にある光 I₁を照射するとともに電場 E₁を印加することにより、該フォトクロミック化合物を光分極反転せしめて情報を記録する工程と、該光分極反転したフォトクロミック化合物の光吸収波長域λ₂にある光 I₂を該記録媒体に照射するとともに、前記電場 E₁とは逆の電場 E₂を該記録媒体に印加することにより、該光分極反転したフォトクロミック化合物を再度光分極反転せしめて情報を消去する工程と、前記光吸収波長域λ₁及びλ₂以外の波長域λ₃にある光 I₃を該記録媒体に照射して、前記高分子液晶の屈折率異方性を検出することにより情報を再生する工程とを有する光学的記録媒体の記録再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光学的記録媒体を用いた光記録再生方法に関し、詳しくは、フォトクロミック化合物を用いた安定で高密度な光学的記録媒体の読み出し方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、書き替え可能な光学的記録媒体として、フォトクロミック化合物を利用する方法が特開平 2-190827 号公報等に提案されている。しかしながら、従来の方法では、情報の読み出し時に使用する光の波長域は、同時に情報を消去する光の波長域でもあるため、情報を破壊してしまう、という実用上の大きな問題があった。このため、フォトクロミック化合物の吸光度以外の物性が変化しない長波長域での旋光度変化を読み出しに用いる方法（特開平 1-24653 号公報）や、屈折率異方性を生じさせ、これを用いてフォトクロミック化合物の光吸収のない長波長域の光で読み出しを行なう方法（日本化学会大 58 回春季年会 1989 年講演予稿集 31H30 参照）等が提案されている。

【0003】また、液晶材料との複合化によって、記録部と非記録部との間でさらに大きな変化を得ようとする試みがなされている。例えば、液晶材料にフォトクロミック化合物を混合し、光異性化によりコレステリック液晶相を変化させる方法や、フォトクロミック反応により大きく構造が変化する化合物を液晶材料に混合し、光異性化による円二色性スペクトルの変化を用いる方法等が提案されている。

【0004】しかしながら、液晶材料とフォトクロミック化合物とを組み合わせる方法においても時間の経過と共に液晶が流動し情報が不明確になり、さらに記録層の熱安定性および繰り返し耐久性に問題がある。

【0005】液晶の流動性に伴う経時的劣化を防止するために、液晶材料として高分子液晶を用いる方法や、基

板上にフォトクロミック化合物を固定し、この基板上のフォトクロミック化合物の光異性化により、液晶の配向状態を変化させる方法が提案されている（特開平 1-251344 号公報）。しかしながら、これらの方法においても、メモリーの完全な消去が難しいという問題がある。

【0006】以上のように、フォトクロミック化合物を用いる光学的記録媒体は、種々の問題点があり、実用化されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点を鑑みてなされたものである。本発明の目的は、光学的記録媒体において非破壊的な読み出し性、耐久性、安定性に優れた記録再生方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、フォトクロミック化合物を溶解分散させてなる高分子液晶に、電場を印加することによりフォトクロミック化合物に光分極反転を起こせしめ、該フォトクロミック化合物の光異方化に伴い生じる高分子液晶膜の屈折率異方性の変化により、フォトクロミック化合物の光吸収波長域とは異なる波長域の光が変調することを見出した。この減少を利用して、特定波長の光で情報の読み出しを行なえば、光学的記録媒体における非破壊的な繰り返し性に優れた書き込み、および再生が実現されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、高分子液晶にフォトクロミック化合物を溶解分散させてなる記録層を有する光学的記録媒体に、前記フォトクロミック化合物の光吸収波長域λ₁にある光 I₁を照射するとともに電場 E₁を印加することにより、該フォトクロミック化合物を光分極反転せしめて情報を記録する工程と、該光分極反転したフォトクロミック化合物の光吸収波長域λ₂にある光 I₂を該記録媒体に照射するとともに、前記電場 E₁とは逆の電場 E₂を該記録媒体に印加することにより、該光分極反転したフォトクロミック化合物を再度光分極反転せしめて情報を消去する工程と、前記光吸収波長域λ₁及びλ₂以外の波長域λ₃にある光 I₃を該記録媒体に照射して、前記高分子液晶の屈折率異方性を検出することにより情報を再生する工程とを有する光学的記録媒体の記録再生方法である。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】本発明に係る光学的記録媒体は、内部にフォトクロミック化合物を溶解分散した高分子液晶膜を少なくとも 2 枚の基板の間に挟持した構造のものが好ましい。そして、2 枚の基板のうちの一方が、透明電極である記録媒体が特に好適である。高分子液晶膜と基板との間に配向膜を設けてもよい。また、一方の基板の外側に光反射層を設けてもよい。

【0012】図1は、本発明に係る光学的記録媒体の一例を示すものであり、図1中、1及び4はガラス基板、2はPVAラビング膜、3は高分子液晶膜、5はスペーサー、6はセルを示す。

【0013】基板材料としては、ガラス、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレートやオレフィン系樹脂等を使用することができる。

【0014】高分子液晶膜の厚みは、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、特に好ましくは $1\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ の範囲である。また配向膜を設ける場合、その膜厚は、 $0.001\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0015】本発明に係る光学的記録媒体の記録層は、高分子液晶中に少なくともフォトクロミック化合物が含まれてなるものであるが、その構造は高分子液晶とフォトクロミック化合物とが共有結合している構造(1)と、高分子液晶中にフォトクロミック化合物が分散している構造(2)との2つの構造をとり得る。

【0016】高分子液晶とは、液晶性を示すメソゲン分子を所定のアルキルスペーサーを介して側鎖にペンダントに有する高分子であり、低分子液晶と同様にネマチック相、スメクチック相あるいは、コレステリック相等の種々液晶相を形成するものである。

【0017】構造(1)の記録層は、付加重合性を有する液晶モノマーと付加重合性を有するフォトクロミックモノマーとを共重合させる方法、又は反応性シリコンなどの反応性ポリマーに不飽和二重結合を有する液晶化合物および二重結合を有するフォトクロミック化合物を付加反応させることにより得られる。

【0018】付加重合性を有する液晶モノマーとしては、例えばビフェニル系、シクロヘキシルベンゼン系、アゾキシベンゼン系、フェニルビリジジン系、ビフェニルベンゾエート系、ターフェニル系等の各液晶分子に、適当なアルキルスペーサーを介してアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルが結合した構造等を有するものである。

【0019】付加重合性を有する液晶モノマーと付加重合性を有するフォトクロミックモノマーとの重合方法としては、通常のラジカル重合やイオン重合によって共重合する方法が挙げられる。

【0020】本発明において、液晶中に含有されるフォトクロミック化合物はモノマー単位で 0.1 ～ 50 重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは 1 ～ 20 重量%の範囲である。フォトクロミック化合物の割合が、 0.1 重量%よりも低くなると、フォトクロミック化合物の光異性化に伴う高分子液晶の屈折率異方性の所期変化を得ることができず、また、 50 重量%よりも高くなると、液晶性が著しく低下し、光記録媒体として形成することが困難になる。

【0021】また、上記、高分子液晶の分子量(重量平均分子量)は、一般に 1.0×10^3 ～ 1.0×10^6

の範囲から選択され、より好ましくは 1.0×10^3 ～ 5.0×10^4 の範囲である。

【0022】また、 T_g (ガラス転移点)が 50°C 以下のものは、高い変調効率を示すので好ましい。

【0023】次に、構造(2)の記録層について説明する。高分子液晶としては、例えば誘電率異方性が正のシアノビフェニル、シアノフェニルベンゾエート、シアノフェニル(4-フェニルベンゾエート)構造、あるいは誘電率異方性が負のメトキシビフェニル、メトキシフェニルベンゾエート、メトキシフェニル(4-フェニルベンゾエート)構造等を持ち、主鎖構造がポリアクリレート系、ポリメタクリル系、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリシロキサン系等の高分子液晶が一般的なものとして使用可能である。

【0024】また、上記高分子液晶に分散されるフォトクロミック化合物としては、たとえばスピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、アゾベンゼン誘導体、フルキド誘導体、ジアリールエテン誘導体、トリアリールメタン誘導体、インジゴ誘導体等が挙げられる。特に熱的な異性化を起こさないフォトンモードフォトクロミック化合物であるフルギド誘導体およびジアリールエテン誘導体化合物が好ましい。

【0025】構造(2)の記録層に含有されるフォトクロミック化合物の量は、目的とする諸物性によるが、 0.1 ～ 50 重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは 1 ～ 20 重量%の範囲である。 0.1 重量%より少ないと、フォトクロミック化合物の光異性化に伴う屈折率異方性の所期変化を得ることができず、さらに、 50 重量%より多いと液晶性が著しく低下し、光学的記録媒体として形成することが困難になる。

【0026】本発明においては、さらに、耐久性などの向上を目的としてヒンダードアミンやヒンダードフェノールに代表される酸化防止剤などの各種耐候安定剤を記録層に添加してもよい。これらの添加量は、合計重量に対して、 0.01 ～ 5 重量%の範囲が好ましい。

【0027】また、フォトクロミック化合物の光異性化に伴う高分子液晶の屈折率異方性の変化を増大させて、応答速度の高速化あるいは作動温度範囲を拡大する目的で低分子液晶材料を記録層に混合してもよい。これにより、粘度の低下及び屈折率異方性変化の向上という効果が生ずる。

【0028】次に、本発明に係る光学的記録媒体の作製方法について説明する。

【0029】まず基板上にスピンコート法、バーコート法やドクタブレード法などによって配向膜材料を含む溶液を塗布、乾燥して配向膜を形成する。この配向膜を布や紙を用いて一方向にこすってラビング処理する。

【0030】次に、記録層を形成するための原料を適当な溶媒に溶解または加熱熔融して、上記配向膜の上に塗布し、記録層を形成する。液晶膜の上に、配向膜を設け

た他の1枚の基板を液晶装置配向膜とが対抗するように重ね、減圧下での圧着を行ない、光学的記録媒体を作製する。

【0031】次に、本発明の光学的記録媒体の記録再生方法について説明する。

【0032】情報が記録されていない場合の高分子液晶中のフォトクロミック化合物の構造を構造Aとし、情報が記録されている場合の構造を構造Bとする。情報の書き込みは、構造Aのフォトクロミック化合物が吸収する波長 λ_a の光が照射され、電場が印加され、フォトクロミック化合物が構造Bに光分極反転をすることで記録される。情報の読み出しは、構造A及び構造Bがフォトクロミック化合物が吸収を有しない波長 λ_c の直線偏光を記録媒体に照射し、この直線偏光が光記録媒体を透過もしくは反射した後、検光子を透過する光の強度の差を読み出すことによりなされる。情報の消去は記録時と逆の電場を印加しながら、構造Bのフォトクロミック化合物が吸収する波長 λ_a の光を照射することによりフォトクロミック化合物を構造Aに変化させることによってなされる。

【0033】印加する電場の好ましい範囲としては、1000V/cm～100000V/cmの範囲が好ましく、特に好ましくは2000V/cm～50000V/cmの範囲である。1000V/cm以下では、電場による十分な光分極反転効果が得られず、100000V/cm以上では、該媒体を用いた記録再生システム装置の消費電力が大きくなり好ましくない。適当な光路差 Δn を選べば、情報を書き込む前の初期状態での情報の読み出しを行なう波長における透過率を最大または最小に設定することができる。

【0034】光メモリー材料として、熱的に安定なフォトクロミック成分を高分子液晶に分散させた記録層に、電場を印加しながら、情報の書き込みを行なった部分はフォトクロミック成分の光異性化、分極反転により配向状態が変化し、光路差 Δn が変化するため、透過率の最大または最小を示す波長が変化する。このため、初期状態における透過率が最小となるような記録層膜厚dを設定した場合は、情報の書き込みを行なった部分の透過率が増加するため透過率の変化として記録を読み出すことができる。また、この透過率変化は、記録時と逆の電場を印加しながら、光を照射することによる光異性化、光分極反転に伴い可逆的に発生させることができる。

【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

【0036】実施例1

高分子液晶として、ビフェニル系アクリル酸エステルモノマーの重合体を使用した。この高分子液晶の重量平均分子量は、約 4.0×10^4 である。セルの作製は、まず2枚のガラス基板に、5wt% PVA水溶液をスピン

コート法により塗布し、ラビング処理した。尚、このラビング膜（配向膜）の厚さは0.05 μ mとした。

【0037】次に片方のガラス基板上に、フォトクロミック化合物としてフリルフルギドを5wt.%の濃度で上記高分子液晶に混合したTHF溶液を塗布した。高分子液晶膜の厚さは0.5 μ mとした。乾燥後、厚さ10 μ mの樹脂スペーサを散布し、他の一方のガラス基板を重ね、昇温して圧着した。圧着により形成したセルは、100℃で30分間アニール処理して一軸配向させ、これを光学的記録媒体とした。

【0038】実施例2

高分子液晶として、フェニルベンゾエート系アクリル酸エステルモノマーの重合体を使用し、フォトクロミック化合物として、重合性スピロオキサジン化合物を使用する以外は、実施例1と同様にして、光学的記録媒体を作成した。

【0039】実施例3

高分子液晶として、シクロヘキシルベンゼン系アクリル酸エステルモノマーの重合体を使用し、フォトクロミック化合物として、重合性フルギド化合物を用いる以外は、実施例1と同様にして光学的記録媒体を作成した。

【0040】実施例4

高分子液晶として、アゾキシベンゼン系メタクリル酸エステルモノマーの重合体を使用し、フォトクロミック化合物として、重合性スピロオキサジン化合物を用いる以外は、実施例1と同様にして光学的記録媒体を作成した。

【0041】実施例5

高分子液晶として、アゾメチン系アクリル酸エステルモノマーの重合体を使用し、フォトクロミック化合物として、重合性スピロオキサジン化合物を使用する以外は、実施例1と同様にして光学的記録媒体を作成した。

【0042】実施例6

高分子液晶として、フェニルビリミジン系アクリル酸エステルモノマーの重合体を使用し、フォトクロミック化合物として、スピロオキサジンをを用いる以外は、実施例1と同様にして光学的記録媒体を作成した。

【0043】実施例7

高分子液晶として、ビフェニルベンゾエート系アクリル酸エステルモノマーの重合体を使用し、フォトクロミック化合物として、スピロオキサジンをを用いる以外は、実施例1と同様に光学的記録媒体を作成した。

【0044】実施例8

高分子液晶として、シクロヘキシルビフェニル系アクリル酸エステルモノマーの重合体を使用し、フォトクロミック化合物として、重合性フルギド化合物を用いる以外は、実施例1と同様に光学的記録媒体を作成した。

【0045】実施例9

高分子液晶として、ターフェニル系メタクリル酸エステルモノマーの重合体を使用し、フォトクロミック化合物

として、フルギド化合物を使用する以外は、実施例1と同様に光学的記録媒体を作成した。

【0046】上記各記録媒体を用いて、情報の書き込み及び読み出しを行なった。情報の書き込みは、紫外線により行ない、照射前後の透過光を測定した。紫外線($\lambda = 365 \text{ nm}$)の照射により、 $\lambda = 510 \text{ nm}$ に最大吸収を示し、吸収端は 620 nm であった。この際、該媒体に電場($+5000 \text{ V/cm}$)をかけて、書き込みを行なった。

【0047】メモリーの消去は、白色光を照射しながら、書き込み時とは逆電場(-5000 V/cm)をかけることにより行なった。なお、以上の記録再生は可逆的に繰り返し行なうことが可能であった。

【0048】実施例1のフォトクロミック化合物は、紫外線照射前後で異性化を起こすが、異性化後のスペクトルから異性化前のものを引いた差スペクトルは、 600 nm 以下の波長領域では変化がなかった。紫外線照射前後のスペクトルの変化を図2に示す。この変化は、可逆的であり、白色光の照射及び、書き込み時とは逆電場(-5000 V/cm)をかけることにより消去できたが、読み出し光($\lambda = 780 \text{ nm}$)の照射による情報の消去は起こらなかった。

【0049】本実施例の各媒体に、5分毎に紫外線と白色光を照射して繰り返し耐久性を評価した(測定波長 $\lambda = 760 \text{ nm}$ 、測定温度 25°C 、パラレルニコル下、配向方向と偏光面の角度 45°)。図3にパラレルニコル下での記録と読み出しを交互に行なった場合の透過光の変化を示す。本実施例においては情報の消去は起こらなかった。

【0050】上記に示す光 λ_c (780 nm)の透過強度の変化量の10%から90%まで変化するときを要する時間と定義した応答速度も 100 msec 程度と高速であり、繰り返し安定性にも優れていた。

【0051】比較例1

高分子マトリクスとしてポリメチルメタクリレート(PMMA)を用い、PMMA中にフォトクロミック化合物としてフルフルギドを5wt.%の濃度で配合したTHF溶液をガラス基板上に塗布し、乾燥し、厚さ $0.5 \mu \text{m}$ となるようにした。これを光学的記録媒体とした。

【0052】次に、上記の比較例1の媒体を用いて、書

き込みを紫外線($\lambda = 365 \text{ nm}$)を照射し行い、この際該媒体に電場($+5000 \text{ V/cm}$)をかけて、書き込みを行った。紫外線照射前後の差スペクトルは、フォトクロミック化合物(フルギド)の吸収波長域外の $630 \text{ nm} \sim 830 \text{ nm}$ の波長領域に2%程度の透過光の変化が発現したのみであった。また応答時間も 500 msec 程度と大きい値を示した。

【0053】比較例2

実施例1の媒体を用いて、書き込み時及び消去時に電場を印加しないで、記録再生を行った。この場合、 $630 \text{ nm} \sim 830 \text{ nm}$ の波長領域に2%程度の透過光の変化が発現したのみであった。また応答時間も 500 msec 程度と大きい値を示した。

【0054】比較例3

実施例1の媒体を用いて、書き込み時に、光照射なしに、電場($+5000 \text{ V/cm}$)を印加し、消去時に書き込み時とは逆の電場(-5000 V/cm)を印加しながら、記録再生を行った。

【0055】 $630 \text{ nm} \sim 830 \text{ nm}$ の波長領域に透過光の変化が生じず、記録再生は不可能であった。

【0056】

【発明の効果】本発明の記録再生方法は、非破壊的な読み出し性、繰り返し耐久性、および記録層の熱安定性に優れたものであり、光子モードの高密度記録が可能である、という優れた効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光学的記録媒体の模式的断面図である。

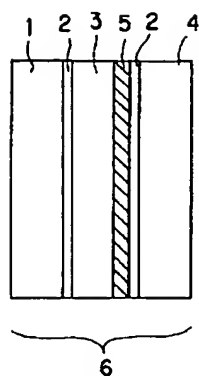
【図2】クロスニコル下で配向方向を偏光面と 45° の角度で設置した光学的記録媒体における紫外線照射前後の透過光スペクトルを示すグラフである。

【図3】パラレルニコル下での記録と読み出しを交互に行なった場合の光学的記録媒体の透過光の変化を示すグラフである。

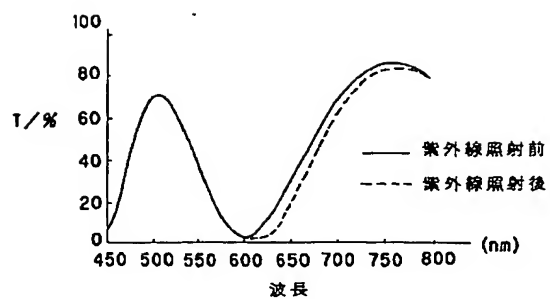
【符号の説明】

- 1, 4 ガラス基板
- 2 PVAラビング膜
- 3 一軸配向された高分子液晶
- 5 スペース
- 6 セル

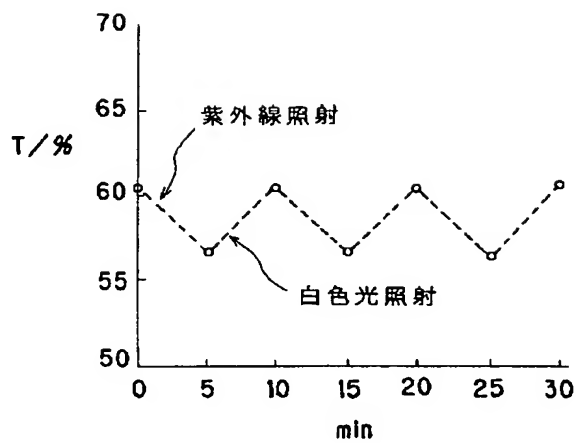
【図1】



【図2】



【図3】



$\lambda=760\text{nm}$ における透過光変化

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

G 1 1 B 7/24

11/08

// B 4 1 M 5/26

識別記号

5 1 6

庁内整理番号

7215-5D

9075-5D

F 1

技術表示箇所